

PULPA Y PAPEL I (En preparación)

7 - QUÍMICA DE LA MADERA. 7.1 - Introducción y Análisis

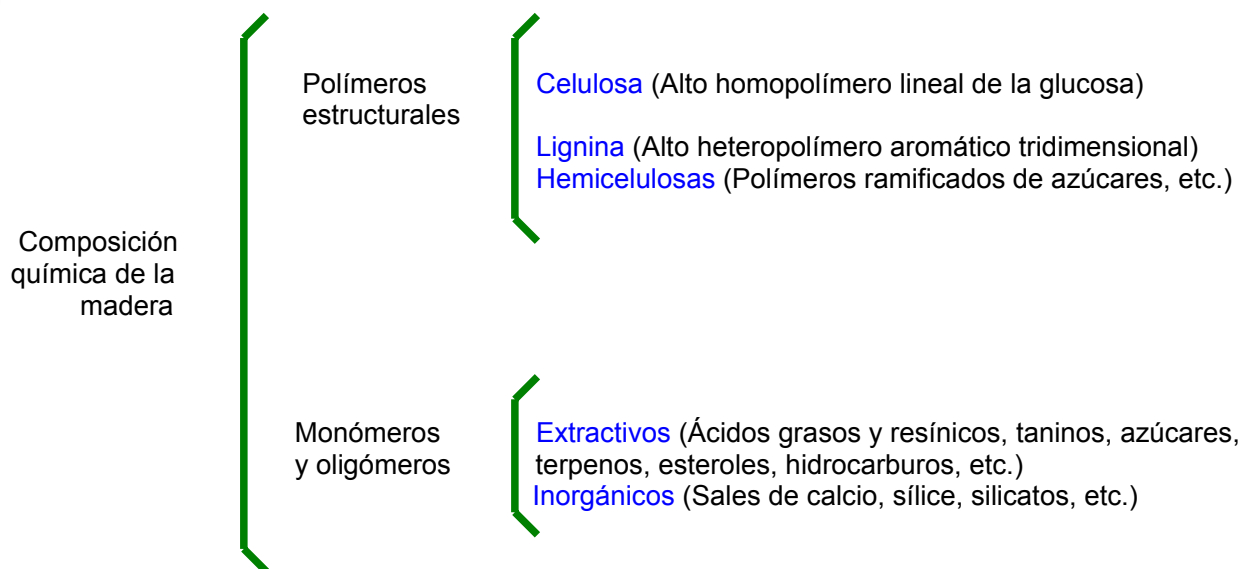
por Carlos Eduardo Núñez

Texto libre y gratis para usos no lucrativos nombrando la fuente.

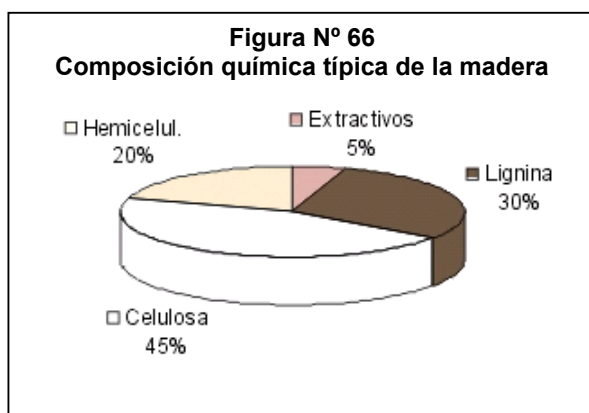
www.cenunez.com.ar

La madera es, como todas las sustancias naturales, un material sumamente complejo compuesto de por lo menos varios miles de especies químicas. Hay que tener en cuenta que para que un ser vivo realice sus funciones hacen falta una gran diversidad de reacciones y procesos. En el caso de la madera ello se amplía por el hecho de que los árboles viven mucho tiempo, desde unas pocas décadas para especies de zonas tropicales selváticas hasta varios miles de años en las coníferas más longevas que son algunos pinos (máximo hallado 4789 años) y secuoyas (máximo unos 3500 años) de América del Norte y los alerces de la Patagonia (máximo 3600 años). Como a su vez los primeros xilemas, es decir los tejidos formadores de madera son del Devónico, hace unos 400 millones de años, la complejidad fue aumentando debido al tiempo que tuvo la evolución para ir sintetizando y probando sustancias.

Básicamente la madera está compuesta de tres tipos de sustancias: un tipo estructural, la celulosa, y otras dos asociadas entre sí, las hemicelulosas y la lignina, que conforman la matriz de lo que es el leño, es decir que la celulosa sola no formaría madera sin ellas. A la unión de la sustancia de la matriz se la denomina 'complejo hemicelulosas - lignina'. El tercer tipo está compuesto de un gran número de sustancias de bajo peso molecular propias de los metabolismos de la planta y de sus sistemas de defensa hacia los agentes externos. Químicamente se pueden dividir en dos grupos; los 'extractivos' compuesto de todas aquellas moléculas que se pueden extraer con solventes, es decir agua, alcoholes, cetonas, hidrocarburos éteres y derivados clorados, y los 'inorgánicos' que son sales como oxalato y el sulfato de calcio, sílice, silicatos, etc. En el cuadro siguiente se sintetiza lo explicado.



Cuantitativamente todas estas sustancias se hallan en muy diversas proporciones. La más abundante es la celulosa, siguiéndoles las hemicelulosas y la lignina. Entre estas tres sustancias conforman, por lo menos en las maderas de valor papelerero, alrededor del 95% del total. En la figura N° 66 se muestran las proporciones promedio en una madera tipo.



Los colores de los sectores de la torta de la figura tienen relación con los reales de las sustancias. La celulosa pura es de color absolutamente blanco, las hemicelulosas, cuando se pueden aislar de la madera son de color blanco amarillento. La lignina, como muchas sustancias aromáticas de alto peso molecular es entre ocre y marrón oscureciéndose mucho en la deslignificación de los procesos de pulpado, y los extractivos, entre los que abundan las resinas y los taninos suelen ser de tono rojizo más o menos notorio.

Estos datos de celulosa 45%, hemicelulosas 20%, lignina 30% y extractivos 5% deben tomarse solamente como una mera aproximación y solamente como un ayudamemorias para los que se inician en el tema. Las composiciones reales difieren bastante entre especies y géneros, habiendo también una significativa disparidad entre coníferas y latifoliadas como se puede ver en la Tabla N° 1.

Tabla N° 1 Ejemplos de análisis de maderas de la Mesopotamia Argentina.

Determinaciones	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Cordia trichotoma</i>	<i>Pinus taeda</i>	<i>Pinus elliottii</i>
Sumativas					
Soluble en alcohol-benceno (T204 cm-97)	1,81	1,6	4,0	1,8	1,9
Soluble en agua caliente (T207 cm-99)*	1,20	1,9	2,1	3,9	2,7
Total extractivos	3,01	3,5	6,1	5,7	4,6
Lignina insoluble (T222 cm-98)	25,8	20,4	28,1	27,0	26,4
Lignina soluble (Tappi UM 250)	2,8	4,4	1,1	0,2	0,2
Lignina total	28,6	24,8	29,2	27,2	26,6
Celulosa (Saifert)	43,8	44,0	47,1	47,6	46,2
Hemicelulosas (por diferencia)	27,4	27,6	17,6	19,5	22,6
No sumativas					
Cenizas a 525°C (T211 om-93)	0,43	0,4	—	0,2	0,2
Soluble en alcohol (T204 cm-97)	2,72	2,4	—	—	—
Soluble en NaOH 1% (T212 om-98)	—	16,9	15,5	—	—

Notas a la Tabla N° 1. El *Eucalyptus grandis* corresponde a madera de Corrientes, el *E. globulus* a una plantación de la Provincia de Buenos Aires, *Cordia trichotoma* denominado comúnmente peteriby es el promedio de cinco árboles de Misiones y *Pinus elliottii* y *P. Taeda* a tres árboles cada uno del Alto Paraná. Fuente: Carlos E. Núñez y Fernando Felissia. ATIPCA *Proceedings* 24° Congreso Técnico sobre Celulosa y Papel. Buenos Aires. Tomo 1. Páginas 59 a 68.

Se pueden observar algunas hechos:

- 1) Las lignina componen entre un 27 y un 29% del total de la madera a excepción del *Eucalyptus globulus* especie de climas templados. En las latifoliadas en general la lignina es inversamente proporcional a la latitud.
- 2) El contenido de lignina soluble en ácido de las coníferas es prácticamente despreciable. Si bien en las latifoliadas, además de la norma TAPPI para lignina que mide la que es insoluble es necesario medir también la soluble, En las coníferas esta determinación se puede obviar.
- 3) El contenido de hemicelulosas es siempre mayor en las latifoliadas, entre 25 y 30%, siendo en las coníferas entre el 15 y el 20%. Esto con frecuencia se asocia a la mayor energía de refinado necesario en las fibras largas, porque las hemicelulosas hacen más 'blandas' las pulpas.
- 4) La cantidad de celulosa con frecuencia es menor en las latifoliadas, como en este caso. Este dato es sumamente relevante para los procesos de pulpado químico porque está relacionado directamente con el rendimiento.

5) Obsérvese que el Peteriby, madera de la selva misionera, que pertenece a un género muy antiguo, posee una composición intermedia entre las coníferas y las latifoliadas. Este hecho es frecuente en algunas especies de este ecosistema, que alcanza también la morfología fibrosa como la longitud de fibras.

ANÁLISIS QUÍMICO DE LA MADERA

Es conveniente aclarar el significado de algunos términos antes de continuar. En los últimos tiempos se ha puesto de moda utilizar la palabra 'test' de origen inglés, que es ambigua para distinguir el tipo de acción que se realiza. Por ello se deberá aclarar lo siguiente.

En castellano se usa la palabra 'determinación' para hablar de una acción única, por ejemplo se dice 'determinación de lignina' o 'determinación del grado de blancura', en ambos casos cuando el objetivo es conocer las características del objeto de estudio. La suma de las determinaciones con las que se obtiene la composición del objeto se denomina análisis, es decir que si decimos análisis estamos considerando la división o separación más o menos completa de algo en partes menores que la componen. En el caso de la determinación de grado de blancura, no estamos analizando el material sino midiendo solamente una de sus propiedades.

El término 'ensayo' debe usarse cuando se efectúan acciones sobre el objeto de estudio para medir su comportamiento como material de uso en alguna otra actividad. Por ejemplo se dice 'ensayo de resistencia a la tracción' o ensayo de pérdida de blancura por exposición a la luz. El tema viene a colación porque veo que la gente joven usa el término 'test' de origen inglés para estas cosas pero este, aparte de que no es propio de nosotros no es específico y significa muchas cosas, como es habitual en la lengua anglosajona. Desde este mismo punto de vista el término híbrido *testear* debería reemplazarse por comprobar, probar, verificar, cotejar, contrastar, constatar, examinar, analizar, etc., según el caso.

ANÁLISIS SUMATIVO

Se denomina así al verdadero análisis de los productos leñosos para distinguirlo de las determinaciones individuales. En este caso se entiende que la suma de las determinaciones porcentuales de cada tipo de sustancias será de 100%.

Complejidad del análisis sumativo

El análisis sumativo completo de un material lignocelulósico es largo y requiere de personas con experiencia en laboratorio y formación sobre el tema. Es por ello que no abundan demasiado los datos sobre análisis completos sumativos, y los que se encuentran deben ser estudiados en detalle porque con frecuencia se usan métodos alternativos de sencilla realización pero que no dan datos confiables. Un análisis completo por duplicado suele durar entre seis y diez días completos, y se pueden superponer el tratamiento de dos o tres muestras a la vez con algunas limitaciones. El análisis se caracteriza por tener momentos en los que hay que esperar horas hasta la próxima operación y momentos en los que las operaciones se hacen ininterrumpidamente y siguiendo tiempos precisos, por lo que el analista no se puede dedicar a otra cosa.

Como se dirá después, los únicos métodos que el autor acepta como válidos son las normas TAPPI para preparación del material y extractivos, ambos con modificaciones; el método de Saifert o el TAPPI de alfa, beta y gama celulosa para celulosa, pero este último solamente si se hace una deslignificación muy prolija y cuidada; el método TAPPI de lignina insoluble en ácido que es el de Klason; el método TAPPI UM 250 para lignina soluble en ácido, y el de TAPPI de cenizas en madera y pulpa para estimar los compuestos inorgánicos.

Existen una serie de determinaciones que fueron intentos de acercarse al análisis verdadero de los materiales lignocelulósicos que algunos utilizan por no saber del tema o 'por las dudas' y que no sirven para nada, y esto es propio de las personas sin experiencia y conocimientos en el análisis químico de la madera, dado que como se dijo los analistas experimentados no son frecuentes. Los principales son:

Holocelulosa: Se llama holocelulosa al total de carbohidratos poliméricos que hay en el material, es decir a la suma de celulosa y hemicelulosas. No se conoce ningún método que las determine de ma-

nera confiable, principalmente porque las hemicelulosas forman con la lignina un complejo con uniones químicas que es imposible de aislar sin considerables modificaciones. Por ello las determinaciones de holocelulosa den valores altos porque todavía tienen lignina o bajos porque hay perdido hemicelulosas. Existe una manera de corregir la holocelulosa por lignina que consiste en hacerle una determinación de lignina por el método Klason (TAPPI), pero habitualmente da muy poca cantidad de lignina insoluble difícil de ponderar con certidumbre, o sino queda todo como soluble y hay que determinarla por el método TAPPI UM 250 que es espectrométrico, pero como la lignina está oxidada por el tratamiento de aislar la holocelulosa tampoco es muy confiable.

Hemicelulosas: Existen métodos indirectos de medir las hemicelulosas que consisten en hidrolizar todos los polisacáridos hasta azúcares simples y determinarlos por cromatografía, suponiendo que toda la glucosa viene de la celulosa, y los otros azúcares, (xilosa, galactosa, manosa, arabinosa y ramosa) de las hemicelulosas. Éstos métodos tienen dos defectos; primero que supone que las hemicelulosas no tienen glucosa, hecho que no es cierto sumado a que no se conoce cuanta glucosa corresponde a este grupo de polisacáridos, y segundo que los métodos de separación cromatográfica pueden medir con suficiente exactitud estos azúcares, algo que no suele suceder.

Pentosanos: Los pentosanos se definen como el total de hemicelulosas formadas por pentosas, es decir la xilosa y la arabinosa. Existen métodos algunos normas internacionales para determinar este grupo de azúcares que son bien confiables, pero sirven solamente para determinar pentosanos y no para el análisis sumativos suponiendo que corresponden al total de hemicelulosas, dado que no se conoce el contenido de exosanos es decir la parte proveniente de la galactosa y la manosa.

Soluble en hidróxido de sodio al 1%. A lo largo de la historia se ha querido probar que midiendo la solubilidad en hidróxido de sodio al 1% se podía estimar el contenido de hemicelulosas o la degradación de la madera por agentes biológicos o meteorológicos. Hasta ahora los resultados han sido infructuosos, principalmente porque esta solución disuelve fracciones no definidas de extractivos, hemicelulosas y lignina.

Preparación del material

El total de rodajas que conforman la muestra a analizar deben descortezarse y extraerse de ellas un sector proporcional a su masa relativa. Dichos sectores se chipean, habitualmente de forma manual, y los fragmentos se muelen en un molino tipo Willey, es decir de cuchillas giratorias. El aserrín debe pasar en su totalidad por malla de 40 mesh. El aserrín así preparado se seca al aire y se guarda en bolsas herméticas debidamente rotuladas. Dado que con frecuencia los molinos no son eficientes para desmenuzar a los grados requeridos, hay que tamizar con frecuencia por 40 mesh y volver a la molienda el retenido. Es conveniente que la madera esté completamente seca al aire.

Determinación de soluble en alcohol – benceno

La primera extracción que se le hace al material es en una mezcla de dos partes de benceno y una parte de etanol. Con ella se extraen todas las sustancias de baja polaridad como resinas, ácidos grasos, hidrocarburos y parte de los taninos.. Se realiza en extractor tipo Soxhlet por un tiempo del orden de las cuatro horas. Esta extracción saca todo el material hidrofóbico de la madera. La mezcla elegida de alcohol y benceno no es caprichosa sino que posee una importancia práctica, porque coincide casi perfectamente con el azeótropo que forman estos dos solventes, es decir que durante todo el tiempo de la extracción la composición de los vapores y por ende de la mezcla de extracción es constante. Es también una ventaja si se quiere recuperar el solvente. A partir de los años 80 del siglo pasado algunas normas cambiaron el benceno por tolueno cuando se descubrió que el primero era cancerígeno. Los resultados con tolueno dan diferente, a veces en más y a veces en menos. En realidad ahora se sabe que el tolueno también es cancerígeno y adictivo, por lo que el autor recomienda usar la norma tradicional y seguir las buenas prácticas de laboratorio que es lo que se debe hacer, es decir trabajar bajo campana que funcione bien. Proveerse de recipientes de no más de un litro aunque sea algo más costosos para no tener que hacer trasvases y minimizar el vapor en las zonas de operación, y muy importante exigir y exigirse trabajar en ambientes con muy buena ventilación, según especifiquen las normas de seguridad de laboratorio.

Determinación de solubles en agua caliente

Al material extraído en alcohol - benceno se lo trata con agua a baño María por tres horas. El agua caliente disuelve todos los extractivos que no fueron solubles en la etapa anterior. Incluye el

resto de los taninos, azúcares, aminoácidos, alcoholes, etc. Para calcular el valor de esta determinación se debe tener en cuenta que no se trabajó con la muestra original sino con la que ya fue extraída con alcohol benceno. Se considera que la suma de solubles en alcohol – benceno y agua caliente corresponde al total de extractivos que posee la madera.

Determinación de lignina insoluble en ácido

La lignina se determina por el método de Klason que consiste en tratar el aserrín extraído previamente con alcohol – benceno y agua caliente, con una solución del ácido sulfúrico frío al 72%. En esas condiciones la lignina se condensa y queda insoluble en su mayor parte, y los polisacáridos se sacarifican hasta azúcares simples quedando solubilizados. Después de este primer tratamiento se efectúa una segunda hidrólisis hirviendo la mezcla previamente diluida al 3% por cuatro horas. Con esta segunda instancia se consigue degradar parte del complejo hemicelulosa – lignina que quedaba en la fracción insoluble y condensar gran parte de la lignina soluble de la fase acuosa. La lignina se filtra, se lava y se pesa. Con alguna frecuencia el filtrado se hace muy laborioso sin que se conozca el motivo, y la operación puede demorar varias horas. Esto es más frecuente con la lignina del bagazo de la caña de azúcar. La determinación de lignina Klason es de las más confiables del análisis de madera, posee buena repetibilidad y por ser una determinación directa es la de referencia.

Determinación de lignina soluble en ácido

En las latifoliadas una parte de la lignina queda soluble a pesar de los dos tratamientos de hidrólisis que se realizaron. Para determinarla se realiza una determinación de su concentración por medio de la absorbancia de la solución en el ultravioleta a 210 nm, dado que se conoce la absorptividad de la lignina soluble que es constante para todas las especies. El valor de lignina que permaneció insoluble es de 0,1 a 0,3% en las coníferas y entre 1,5 y 9% en las latifoliadas.

Lignina total

La lignina total se calcula sumando la lignina soluble e insoluble en ácido, corregidas al 100% de la muestra como ya se dijera.

Determinación de celulosa

La determinación de celulosa es difícil dada su composición semejante a los otros polisacáridos. Existen sólo dos métodos suficientemente confiables para su determinación, que son el denominado α -celulosa y el de Saifert. El método del α celulosa en realidad fue desarrollado para pulpas bien deslignificadas como las que se usan para hacer fibras sintéticas y no se puede utilizar directamente para materiales lignocelulósicos. Por ello requiere que se efectúe una muy cuidadosa deslignificación del aserrín antes de usarlo. Habitualmente se utiliza el tratamiento con dióxido de cloro producido a partir de clorito de sodio y ácido acético, pero el método no está estandarizado, y las experiencias del autor indican que cada especie requiere de condiciones diferentes. Por lo tanto, salvo que se tenga mucho tiempo y mucha experiencia no se puede utilizar. El método de la celulosa Saifert que no está normalizado consiste tratar una pequeña cantidad de aserrín con una mezcla de acetilacetona, ácido clorhídrico y dioxano por media hora en un pequeño matraz que se coloca en un baño María y se adapta un refrigerante a reflujo. El material resultante se lava posteriormente con varios solventes y se seca. La determinación es rápida y tiene buena repetibilidad. Se fundamenta en la degradación e hidrólisis de la lignina por la acetilacetona en una reacción en la que posiblemente el marcado carácter enólico de este compuesto sea significativo. El ácido clorhídrico actúa de catalizador y el dioxano, que es un excelente solvente de ligninas, de vehículo para las reacciones. En estas condiciones las hemicelulosas se degradan hasta azúcares simples y la celulosa, si bien también se degrada, el ataque no alcanza a hacerla soluble dado su alto grado de polimerización.

